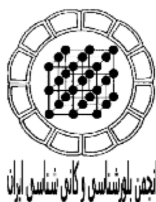
مجله
بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و سوم، شمارهٔ سوم، پاییز ۹۴، از صفحهٔ ۵۰۷ تا ۵۱۶



تأثیر جانشانی روی بر تغییرات ساختار میکروسکوپی و خواص مغناطیسی فریت منیزیم روی $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

محمد نیایی فر*، سمیه نظری، احمد حسن پور

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهواز، گروه فیزیک، اهواز

(دریافت مقاله: ۹۳/۳/۷ ، نسخه نهایی: ۹۳/۸/۱۸)

چکیده: در این پژوهش نانو ذرات فریت منیزیم روی به روش سل ژل تهیه شدند. تحلیل پراش پرتو ایکس(XRD)، نشان می‌دهد که تمام نمونه‌ها به صورت تک فاز در ساختار اسپینل مکعبی متبلور شده‌اند. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها از ۱۳ تا ۲۹ نانومتر براورد شد. همچنین پارامترهای شبکه و طول پیوند جایگاه‌های چاروجهی (R_A) و هشت‌وجهی (R_B) نمونه‌ها تعیین شدند. مقدار R_A (R_B) با افزایش میزان روی افزایش (کاهش) یافت. بیناب سنج فروسرخ (FT-IR) پیوند اصلی ν در گستره cm^{-1} ۴۵۰-۱۰۰۰ را بنابر ترکیب-های چاروجهی نشان می‌دهد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) توزیع یکنواخت اندازه ذرات را نشان می‌دهد. مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی فریت منیزیم روی نیز با استفاده از مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) مورد بررسی قرار گرفتند. مغناطش اشباع نمونه‌ها نخست تا $x = ۰/۴$ افزایش و سپس کاهش می‌یابد. این تغییرات به افزایش گشتاور مغناطیسی و کج‌شدگی اسپین در جایگاه B نسبت داده می‌شود.

واژه‌های کلیدی: *فریت منیزیم روی؛ پراش پرتو ایکس؛ مغناطیس سنج ارتعاشی؛ بیناب سنج فروسرخ.*

مقدمه

مواد مغناطیسی نانو بلوری در سال‌های اخیر به علت خواص جدید و منحصر به‌فردشان مورد بررسی قرار گرفته است. در این میان، فریت‌ها مواد مغناطیسی مهمی هستند که به‌طور گسترده در ساخت بسیاری از دستگاه‌های الکترومغناطیسی از قبیل القاگرها، تبدیل‌ها و جذب کننده‌های امواج الکترومغناطیسی کاربرد دارند. فرمول کلی فریت‌های مکعبی MFe_2O_4 است که M یک یا چند یون دو ظرفیتی است [۱]. نانو ذرات فریت منیزیم روی به دلیل داشتن ویژگی‌هایی چون مقاومت ویژه‌ی الکتریکی بالا و ثابت دی الکتریک بالا در ترانسفورماتورها، آنتن‌ها و هسته‌ی سیم‌پیچ‌ها کاربرد دارند [۳، ۲]. فریت منیزیم اسپینل جزئی و فریت روی دارای ساختار اسپینلی است [۴]. نانو ذرات فریت منیزیم روی به روش‌های گوناگونی همانند هم‌رسوبی، سرامیکی و سل- ژل تهیه شده است [۷-۵]. تأثیر جای‌نشانی یون روی بر خواص ساختاری و مغناطیسی فریت منیزیم توسط بسیاری از محققین مورد بررسی قرار گرفته است. مازن و همکارانش [۸] خواص مغناطیسی و فیزیکی فریت منیزیم روی را مورد بررسی قرار دادند که با روش سرامیکی ساخته شده بودند. بنابر گزارش آن-ها مغناطش اشباع این فریت تا $x = ۰/۴$ افزایش می‌یابد و سپس روند کاهشی نشان می‌دهد. اونانکاد و همکارانش [۹] نانوذرات فریت منیزیم روی را با روش حالت جامد به دست آوردند. در گزارش‌های آن‌ها بیان شده است که مقدار مغناطش اشباع نانوذرات با افزایش Zn تا $x = ۰/۳۵$ افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. رفتار مغناطیسی این فریت که به روش حالت جامد ساخته شده بود

*نویسنده مسئول، تلفن: ۷-۴۴۵۷۱۷۴(۰۶۱۱)، نمابر: ۴۴۳۵۲۸۸(۰۶۱۱)، پست الکترونیکی: md.niyaifar@gmail.com

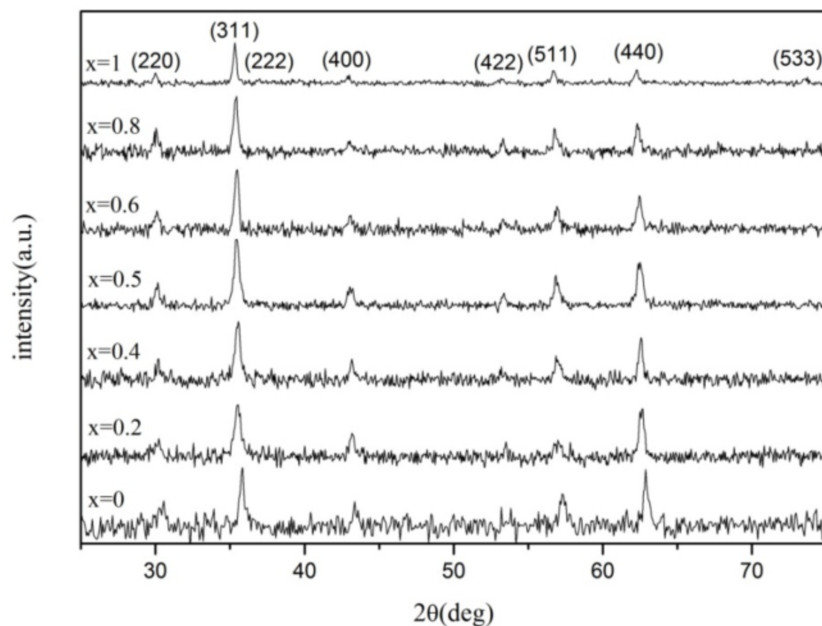
توسط هاک و همکارانش [۱۰] نیز مورد بررسی قرار گرفته است. بنابر بررسی و تحلیل مغناطیسی این فریت معلوم شد که مغناطش اشباع تا x = ۰/۴ افزایش می‌یابد و با ادامه جای‌نشانی روند کاهشی خواهد داشت. زیا و همکارانش [۱۱] نانوذرات فریت منیزیم روی را با روش گرمابی به دست آوردند و بنابر گزارش آن‌ها؛ با جای‌نشانی روی مغناطش اشباع نخست افزایش (x = ۰/۶) و سپس کاهش می‌یابد. تغییرات زاویه‌ی یافت کیتل با افزایش میزان روی در فریت منیزیم روی توسط چودامانی و همکارانش [۱۲] بررسی و گزارش شد بنابر گزارش آن‌ها میانگین اندازه بلورک‌ها در گستره ۲۵-۱۲ نانومتر قرار دارد. مانیکاندان و همکارانش [۱۳] خواص مغناطیسی فریت منیزیم روی را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها فریت منیزیم روی را به روش احتراق ریزموجی به دست آوردند. بنابر گزارش آن‌ها مغناطش اشباع نخست تا x = ۰/۵ افزایش و با ادامه جای‌نشانی کاهش خواهد یافت. نانوذرات فریت منیزیم روی با اندازه‌ی بلورک‌های ۴۹-۳۴ نانومتری نیز توسط حجارپور و همکارانش با روش گلیسین- نیترات ساخته شد. بنابر بررسی آن‌ها، این نانوذرات مغناطش اشباع این فریت تا x = ۰/۴ افزایش و سپس کاهش خواهد یافت. در این پژوهش، نانو ذرات فریت منیزیم روی به روش سل ژل، به دلیل مزایایی چون دمای پایینتر و اندازه‌ی ذرات کوچک‌تر، تهیه شده است و خواص ساختاری و مغناطیسی آن مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار

برای تهیه نانو ذرات فریت منیزیم- روی نخست محلول‌هایی از نمک‌های نیترات منیزیم $Mg(NO_3)_2.6H_2O$، نیترات آهن $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ و نیترات روی$Zn(NO_3)_2.6H_2O$ در آب یون زدایی شده تهیه و سپس محلول اسید سیتریک با فرمول $C_3H_8O_7.H_2O$ به این محلول اضافه شد. محلول با یک هم‌زن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد، سپس برای تنظیم pH = ۷ به محصول حاصل آمونیاک ده مولار اضافه شد. محلول نهایی در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد گرما داده شد تا سل حاصل به ژل تبدیل شود. سپس ژل به دست آمده در آون با دمای ۲۰۰°C به مدت ۲ ساعت قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. در نهایت پودر خشک شده به منظور کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ °C به مدت۳ ساعت در کوره قرار گرفت. الگوی پراش پودرهای تهیه شده با یک دستگاه XRD مدل ۳۰۰۳ Seifert فازیابی شدند. الگوهای FT-IR در گستره‌ی عدد موج $۴۵۰-۴۰۰۰cm^{-1}$ با Perkin Elmer BX II مدل ۱۸۵۲۵۶ به دست آمد. همچنین برای بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها از دستگاه SEM مدل۳۲۰۰ EMساخت شرکت KYKY استفاده شد و رفتار مغناطیسی نمونه‌ها به‌وسیله‌ی دستگاه VSM ساخت شرکت مغناطو کویر کاشان مورد بررسی قرار گرفت.

بحث و بررسی

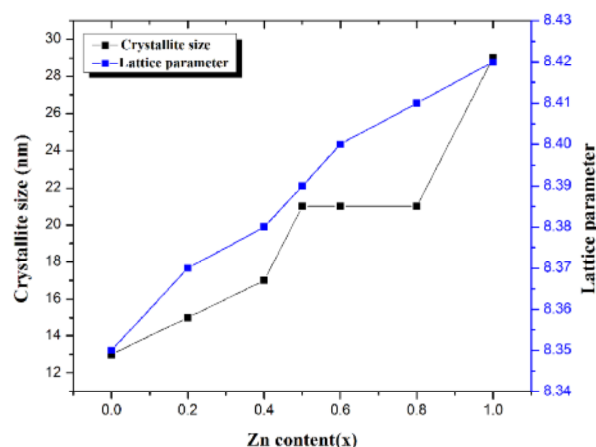
الگوی پراش پرتو ایکس نانو ذرات فریت منیزیم روی $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ با مقادیر جای‌نشانی مختلف (۱، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۵، ۰/۴، ۰/۲، ۰، = x) در شکل ۱ نشان داده شده است. تحلیل پراش پرتو ایکس نشان داد که ساختار اسپینل مکعبی تک‌فاز با استفاده از کارت استاندارد (۳۰۸۴-۰۸۹-۰۱) برای تمام نمونه‌ها تأیید می‌شود. با استفاده از فرمول دبی شرر میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها از ۱۳ تا ۲۹ نانومتر براورد شد. مقادیر اندازه‌ی بلورک‌ها در جدول ۱ آورده شده‌اند. چنانکه از شکل ۲ مشاهده پیداست، با افزایش جای‌نشانی روی، میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها تقریباً به‌صورت خطی افزایش یابد. درواقع جای‌نشانی روی به تشکیل فاز اسپینلی کمک می‌کند به این معنا که جای‌نشانی روی باعث کاهش کمینه دمای لازم برای تشکیل فاز اسپینلی می‌شود. این نتیجه بیانگر این است که اضافه کردن روی، فرایند رشد ذره را بالا می‌برد. نتیجه‌ی مشابهی برای فریت نیکل روی منیزیم جای‌نشانی شده با مس نیز گزارش شده است [۱۴]. بررسی‌های فریت نیکل روی نشان داد که یکی از پارامترهای مهم برای رشد بلور تراکم مولکولی ذرات کوچک روی سطح طی فرآیند رشد است [۱۵]. در حقیقت، افزایش اندازه‌ی بلورک‌ها را می‌توان به تغییرات آنتالپی تشکیل نمونه‌ها نسبت داد. آنتالپی تشکیل فریت منیزیم (ΔH = -۴/۹۳KCal/mol) و فریت روی (ΔH = -۲/۶۷kCal/mol) است [۱۶]، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تشکیل فریت منیزیم نسبت به فریت روی گرمازاتر است. در نتیجه دمای سطحی کاهش یافته و تراکم مولکولی ذرات کوچک روی سطح افزایش می‌یابد، و باعث رشد بلور می‌شود. نتایج مشابهی توسط محققین دیگر در نمونه‌های نیکل روی گزارش شده‌اند [۱۸، ۱۷، ۱۵]. شکل ۲ تغییرات ثابت شبکه نمونه‌ها را با جای-نشانی مختلف روی نشان می‌دهد، همان‌طور که مشاهده می-شود، ثابت شبکه با افزایش میزان جای‌نشانی روی افزایش می-یابد. افزایش در ثابت شبکه را می‌توان به جای‌نشانی روی با شعاع یونی بزرگتر (۰/۷۴Å) نسبت به منیزیم با شعاع یونی کوچکتر (۰/۶۶Å) نسبت داد.



شکل۱ الگوی پراش پرتو x پودر نانوذرات فریت منیزیم روی $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (۱، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۵، ۰/۴، ۰/۲، ۰ = x).

جدول۱ مقادیر اندازه بلورک‌ها (nm)، ثابت شبکه (Å)، مغناطش اشباع (emu/g)، ، وادارندگی(Oe) فریت منیزیم روی با افزایش جای‌نشانی روی $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$(۱، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۵، ۰/۴، ۰/۲، ۰ = x)

(x)	ثابت شبکه	اندازه بلورک	Ms	وادارندگی
۰	۸/۳۵	۱۳	۱۸/۰۵	۴۷/۸۲
۰/۲	۸/۳۷	۱۵	۲۶/۷۶	۵۱/۲۹
۰/۴	۸/۳۸	۱۷	۳۹/۵۶	۵۸/۳۰
۰/۵	۸//۳۹	۲۱	۳۴/۴۱	۲۳/۹۱
۰/۶	۸/۴۰	۲۱	۲۴/۵۶	۱۷/۷۴
۰/۸	۸/۴۱	۲۱	۰	۰
۱	۸/۴۲	۲۹	۰	۰



شکل ۲ تغییرات ثابت شبکه (a) و اندازه بلورک‌های فریت منیزیم روی ($Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$) بر حسب مقادیر جای‌نـشانی (۱، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۵، ۰/۴، ۰/۲، ۰ = x).

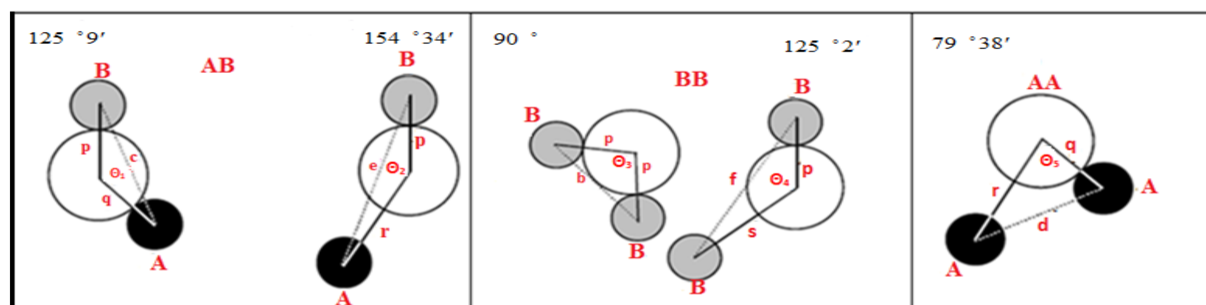
جای‌نشانی روی در فریت منیزیم باعث آشفتگی در ساختار میکروسکوپی شبکه می شود. با استفاده از ثابت شبکه، می‌توان طول پیوند در جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی، فاصله‌ی بین یونی و زاویه های پیوندی که احتمالاً سهم زیادی درتغییرات شبکه اسپینلی دارند را محاسبه کرد. در شکل ۳ زاویه های پیوندی و فاصله های بین یونی مشخص شده است.
طول پیوند جایگاه چاروجهی، R_A و طول پیوند جایگاه هشت وجهی، R_B با استفاده از معادله‌های زیر به دست می‌آیند [۱۹]:

$$R_A = a\sqrt{3}(\delta + \frac{1}{8}) \qquad ۳$$

$$R_B = a\sqrt{3\delta^2 - \frac{\delta}{2} + \frac{1}{16}} \qquad ۴$$

$$\delta = u - 0.375 \qquad ۵$$

که δ انحراف پارامتر اکسیژن، a ثابت شبکه و u پارامتر اکسیژن است. پارامتر اکسیژن ایده‌آل برابر ۰٫۳۷۵است [۲۰]. با توجه به اینکه پارامتر اکسیژن برای فریت منیزیم۰٫۳۸۱ [۲۱] و برای فریت روی ۰٫۳۸۵ است [۲۲]، مقادیر u برای فریت منیزیم روی با روش درون‌یابی به‌دست آمده است. مقادیر مختلف δ، R_A و R_B و u در جدول۲ آورده شده‌اند. با استفاده از روابط ۳ تا ۵، طول‌های پیوند جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی به دست آمده‌اند. چنانکه جدول۲ نشان می‌دهد طول پیوند در جایگاه چاروجهی (R_A) افزایش و در جایگاه هشت‌وجهی (R_B) کاهش می‌یابد. تغییر در مقادیر R_A و R_B ممکن است به علت تغییر در مقادیر جای‌نشانی شده‌ی روی در نمونه‌ها باشد. تغییرات مشابهی برای فریت منیزیم [۲۳] و فریت منگنز آلومینیوم [۲۴]که به روش سرامیکی ساخته شده‌اند، مشاهده شده است. برای بررسی اثر جای‌نشانی روی بر ساختار میکروسکوپی می‌توان از محاسبات بالا نتیجه گرفت که با افزایش جای‌نشانی روی، جایگاه چاروجهی منبسط می‌شود و بدین ترتیب باعث جابه‌جا شدن نسبی آنیون‌های اکسیژن شده که منجر به انقباض جایگاه هشت‌وجهی خواهد شد. این نتایج تفسیری را توجیه می‌کند که بیان کننده‌ی ارتباط کاهش طول پیوند با افزایش سرشتی‌های پیوندهای کووالانسی است. این نتایج بنابر نتایج بررسی‌های لوین است [۲۵].



شکل ۳ فاصله بین یونی، زاویه بین کاتیون- کاتیون و کاتیون- آنیون در جایگاه چاروجهی و هشت وجهی در فریت اسپینلی[۲۱].

جدول ۲ مقادیر R_A، R_B، δ، u، R_x، $R_{x'}$ و $R_{x''}$ فریت منیزیم جای‌نشانی شده با روی $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (۱، ۰٫۸، ۰٫۶، ۰٫۵، ۰٫۴، ۰٫۲، ۰ = x).

(x)	u *	δ*	R_A(Å)*	R_B(Å)*	R_x(Å)*	$R_{x□}$(Å)*	$R_{x□}$(Å)*
۰	۰٫۳۸۱	۰٫۰۰۶	۱٫۸۹۵	۲٫۰۳۹	۳٫۰۹۵	۲٫۸۱۲	۲٫۹۵۵
۰٫۲	۰٫۳۸۱۸	۰٫۰۰۶۸	۱٫۹۱	۲٫۰۳۷	۳٫۱۲۰	۲٫۷۹۸	۲٫۹۶۰
۰٫۴	۰٫۳۸۲۶	۰٫۰۰۷۶	۱٫۹۲۶	۲٫۰۳۴	۳٫۱۴۵	۲٫۷۸۴	۲٫۹۶۷
۰٫۵	۰٫۳۸۳	۰٫۰۰۸	۱٫۹۳۵	۲٫۰۳۲	۳٫۱۶	۲٫۷۸۰	۲٫۹۷۳
۰٫۶	۰٫۳۸۳۴	۰٫۰۰۸۴	۱٫۹۳۹	۲٫۰۳۱	۳٫۱۶۷	۲٫۷۹۸	۲٫۹۷۰
۰٫۸	۰٫۳۸۴۲	۰٫۰۰۹۲	۱٫۹۵۵	۲٫۰۲۷	۳٫۱۹۲	۲٫۷۵۴	۲٫۹۶۳
۱	۰٫۳۸۵۰	۰٫۰۱	۱٫۹۷۰	۲٫۰۲۶	۳٫۲۱۸	۲٫۷۴۱	۲٫۹۸۱

*(u:پارامتر اکسیژن   δ: انحراف از پارامتر اکسیژن R_A: طول پیوند جایگاه چاروجهی R_B: طول پیوند جایگاه هشت وجهی
R_x: طول لبه چاروجهی $R_{x'}$: طول لبه هشت وجهی مشترک $R_{x''}$: طول لبه هشت وجهی غیر مشترک)

طول لبه‌ی چاروجهی R_x، طول هشت‌وجهی مشترک $R_{x'}$ و طول لبه‌ی هشت‌وجهی غیر مشترک $R_{x''}$ نیز با روابط ۶ تا ۸ به دست می‌آیند [۲۶].

$$R_x = a\sqrt{2}(2u-0.5) \quad (6)$$

$$R_{x'} = a\sqrt{2}(1-2u) \quad (7)$$

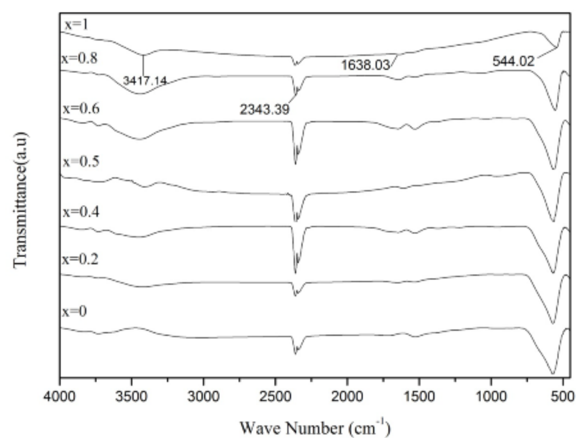
$$R_{x''} = a\sqrt{4u^2-3u+\frac{11}{16}} \quad (8)$$

مقادیر R_x، $R_{x'}$، $R_{x''}$ در جدول ۲ آورده شده‌اند. واضح است که مقادیر R_x، $R_{x'}$ و $R_{x''}$ به ترتیب، با افزایش جای‌نشانی روی، افزایش، کاهش و افزایش می‌یابند. مشابه این نتایج برای فریت های کادمیوم- روی و نیکل روی کادمیوم گزارش شده است [۲۵ و ۲۷]. بررسی‌های آرین نشان داد که علت افزایش طول پیوند R_A و لبه‌ی چهاروجهی R_x، افزایش مقدار δ است. افزایش مقدار δ با افزایش جای‌نشانی روی به این معناست که فضای اشغال شده به وسیله‌ی یون آهن در جایگاه چاروجهی با جای‌نشانی یون روی افزایش پیدا می‌کند [۲۵].

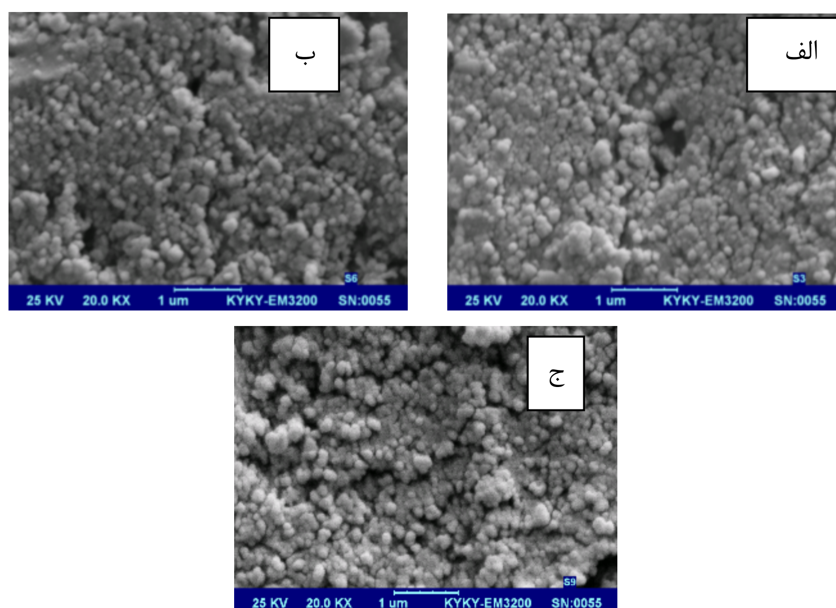
به‌منظور بررسی نوع پیوندهای موجود در پودرها در دمای اتاق و برای تأیید ساختار فاز اسپینلی در نمونه‌ها، از پودرهای سنتز شده، طیف FT-IR فریت منیزیم روی با ترکیب $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ با مقادیر جای‌نشانی (۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۸، ۱، ۰/۲، x=۰)، در گستره‌ی بسامدی $۴۵۰-۴۰۰۰\ cm^{-1}$ با استفاده از اسپکتروفوتومتر فروسرخ مورد بررسی قرار گرفتند. قله‌های تشکیل شده در طیف FT-IR نمونه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. قله‌ها، متناظر با پیوندهای تشدیدی در گستره $۱۰۹۹cm^{-1}$ مطابق با ارتعاشات انبساطی NO به سبب گروه نیترات است [۲۸]. هم‌چنین گستره‌ی $۱۶۳۸/۰۳\ cm^{-1}$ به علت ارتعاشات انبساطی O-H حاصل تداخل با پیوند های H است [۲۹]. جذب پیوندها در ناحیه‌ی $۱۳۵۰\ cm^{-1}$ به یون‌های NO_3 نسبت داده می‌شود [۳۰]. پیوند جذب سطحی در $۲۳۴۰\ cm^{-1}$ بنابر KBr است [۲۹]. گستره‌ی بین $۳۱۵۰-۳۴۵۰cm^{-1}$ به پهنای جذب پیوند کششی مولکول آب و گروه پیوند O-H مربوط است. این پیوندها به علت محلول حاوی اسید سیتریک و نیترات‌های فلزی به‌وجود می‌آیند [۳۰]. مهم‌ترین بخش FT- IR در ارتباط با تحلیل نمونه‌های ساخته شده، به دو پیوند بسامدی ν_1 و ν_2 در گستره‌ی $۴۵۰-۳۰۰\ cm^{-1}$ و $۸۰۰-۵۰۰cm^{-1}$ مربوط است. این پیوندها برای همه فریت‌های اسپینلی دارای سرشتی‌های مشترکی هستند [۳۱]. این گستره‌ی، ارتعاشات یون‌ها در شبکه‌ی بلوری را تعیین می‌کنند [۳۲]. پیوند بسامدی ν_1 فریت منیزیم روی که در شکل ۴ نشان داده شده است، در گستره‌ی $۵۰۰-۶۰۰cm^{-1}$ قرار دارد. عدد موج پیوند ν_2 خارج از گستره-ی این اندازه‌گیری است. چنانکه از شکل ۴ پیداست، موقعیت پیوند ν_1 تغییر جهت تقریباً خطی به سمت عدد موج کمتر دارد. پیوند ν_1 از $۵۷۳/۲۳\ cm^{-1}$ برای نمونه‌ی خالص شروع می‌شود و تا $۵۴۴/۰۲\ cm^{-1}$ برای نمونه‌ی جای‌نشانی شده کاهش می‌یابد. این گستره، (پیوند ν_1)، ارتعاش‌های انبساطی Fe^{3+}-O^{2-} و Zn^{2+}-O^{2-} در جایگاه چاروجهی را مشخص می-کند. تغییر مکان این پیوند با جای‌نشانی روی، تغییرات ساختاری در جایگاه چاروجهی با ترکیب را نشان می‌دهد. این نتایج مشابه با نتایجی است که محمد برای فریت منیزیم روی که به روش سرامیک به دست آمده است [۲۳] و راقاواندر[1] برای فریت نیکل روی [۳۰] گزارش داده‌اند. کاهش در موقعیت پیوند ν_1 را نیز می‌توان به افزایش در طول پیوند اکسیژن کاتیون (A-O) نسبت داد. طول پیوند اکسیژن کاتیون در بخش تغییرات ساختاری محاسبه شد. این مطلب نشان‌دهنده این است که کاهش در پیوندهای اکسیژن- فلز در جایگاه چاروجهی، به علت جایگزینی یون‌های Fe^{3+} با یون‌های Zn^{2+} است. در واقع قرار گرفتن یون‌های Zn^{2+} در جایگاه چاروجهی، سبب می‌شود تا تعدادی از یون‌های Fe^{3+} از جایگاه چاروجهی به جایگاه هشت‌وجهی مهاجرت کنند که باعث افزایش طول پیوند اکسیژن- فلز در جایگاه چاروجهی در ساختار اسپینلی می‌شود. زاکی[2] و همکاران نتیجه‌ی مشابهی برای فریت مس روی گزارش داده اند [۳۳].

در شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو ذرات فریت منیزیم جای‌نشانی شده با روی نشان داده شده است. ذرات دارای ریخت‌شناسی کروی شکل هستند. توزیع اندازه‌ی ذرات در آن‌ها تقریباً یکسان است. اندازه‌ی ذرات با افزایش جای‌نشانی بزرگتر شده‌اند. میانگین اندازه ذرات ۴۷، ۵۶ و ۶۶ نانومتر براورد شده است. یکنواخت بودن توزیع اندازه‌ی ذرات را می‌توان در نمودار تعداد نانوذرات برحسب اندازه در شکل ۶ مشاهده کرد.

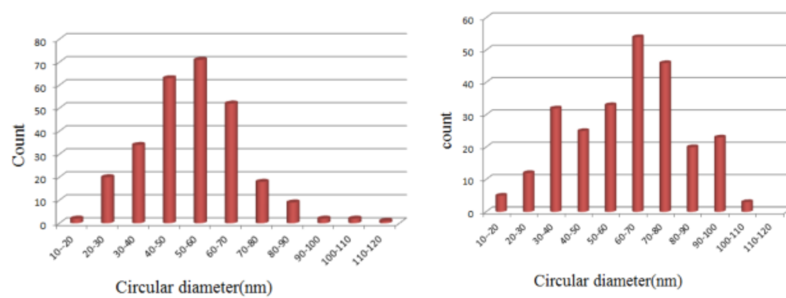
1 . Raghavender
2 . Zaki

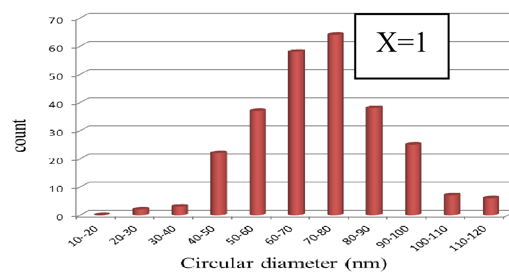


شکل ۴ طیف فروسرخ نانوذرات فریت منیزیم جای‌نشانی شده با روی $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (۱، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۵، ۰/۴، ۰/۲، ۰ = x)



شکل۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات فریت منیزیم جای‌نشانی شده با روی $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ الف) ۰ = x، ب) x =۰/۵،





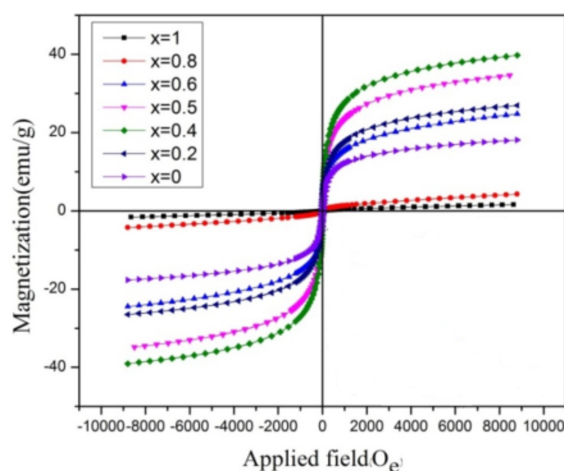
شکل۶ نمودار تعداد نانوذرات برحسب اندازه نانو ذرات فریت منیزیم روی $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (x = ۰، ۰/۵، ۱)

به منظور بررسی تأثیر جای‌نشانی روی بر خواص مغناطیسی نمونه‌های فریت منیزیم‌روی، چرخه‌ی پسماند همه‌ی نمونه‌ها در دمای اتاق مورد بررسی قرار داده شد. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود نمونه‌ها به ازای x = ۰ تا x = ۰/۶ دارای چرخه پسماند هستند و رفتار فری مغناطیس دارند و نمونه‌های x = ۰/۸ و x = ۱ رفتار پارامغناطیس را نشان می‌دهند. مقادیر M_s با جای‌نشانی روی در جدول ۱ آورده شده‌اند. از شکل ۷ پیداست که مقدار مغناطش اشباع (M_s) از x = ۰ تا x = ۰/۴ افزایش می‌یابد و برای x>۰/۴ روند کاهشی را در مقدار M_s مشاهده می‌کنیم.

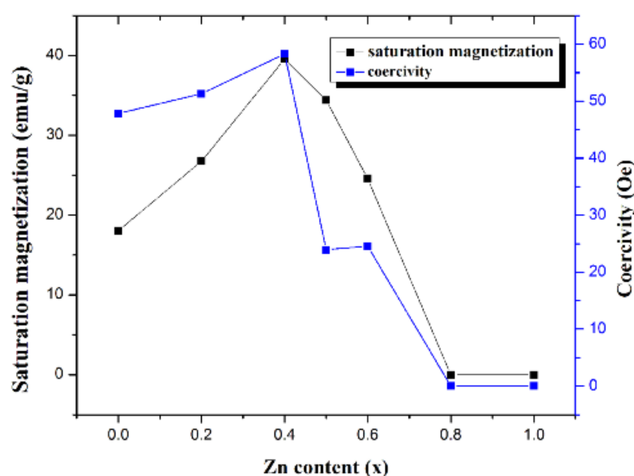
در فریت منیزیم روی، هردو یون منیزیم و روی دیامغناطیس هستند و گشتاور مغناطیسی آهن ۵ مگنتون بوهر است. افزایش اولیه‌ی مغناطش کل با جای‌نشانی روی، را می‌توان بر مبنای نظریه‌ی نیل برای فریت‌های اسپینلی توضیح داد. بر مبنای این نظریه در حالت ایده‌آل، کاتیون‌ها در دو زیرشبکه مختلف هشت‌وجهی و چاروجهی دارای گشتاورهای مغناطیسی هم‌راستا ولی در خلاف جهت هم هستند. گشتاور خالص شبکه، از اختلاف بین گشتاورهای مغناطیسی زیر شبکه‌های A و B به‌دست می‌آید، $M = \left|M_B - M_A\right|$. در واقع گشتاور مغناطیسی هر ترکیب از نمونه‌ها به توزیع یون‌های Fe^{3+} بین دو زیر شبکه‌ی A و B وابسته است [۳۴]. با توجه به جایگاه ترجیحی یون‌های منیزیم و روی، جای‌نشانی روی به مهاجرت یون‌های آهن از جایگاه چاروجهی به جایگاه هشت‌وجهی می‌شود که باعث افزایش مغناطش جایگاه هشت‌وجهی و کاهش جایگاه چاروجهی می‌شود بدین ترتیب افزایش مشاهده شده در مغناطش برای نمونه‌های x<۰/۴ به افزایش مغناطش در جایگاه B ناشی از مهاجرت یون‌های آهن از A به B نسبت داده می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش جای‌نشانی برای نمونه‌های x>۰/۴ مغناطش کاهش می‌یابد این می‌تواند به احتمال کج‌شدگی اسپین در سیستم نسبت داده شود.

به علت رقیق‌سازی زیرشبکه A با جای‌نشانی روی، برهم‌کنش تبادلی J_{AB} به‌طور محسوس کاهش می‌یابد و در نتیجه کج شدگی گشتاور مغناطیسی یون آهن در جایگاه هشت وجهی افزایش و مغناطش موثر در این جایگاه کاهش می‌یابد. اما تغییرات مغناطش تنها به‌دلیل مهاجرت گشتاور مغناطیسی مؤثر در جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی نیست. بررسی‌های ساختاری نشان داد که با جای‌نشانی روی زوایا و طول پیوند در جایگاه‌های چار وجهی و هشت‌وجهی تغییر می‌کند.

شکل ۸ تغییرات نیروی وادارندگی فریت منیزیم روی را با افزایش جای‌نشانی روی نشان می‌دهد. مقادیر نیروی وادارندگی در جدول ۱ آورده شده است. چنانکه در شکل ۸ مشاهده می‌شود نیروی وادارندگی برای نمونه‌های x =۰ تا x =۰/۴ افزایش می‌یابد و با ادامه جای‌نشانی کاهش می‌یابد. با توجه به این که نیروی وادارندگی با ثابت ناهمسانگردی رابطه‌ی مستقیم دارد ($k_1 = \frac{M_s H_c}{0.96}$) و ناهمسانگردی فریت منیزیم نیز از فریت روی بیشتر است [۳۵-۳۷] انتظار می‌رود که با افزایش جای‌نشانی روی نیروی وادارندگی کاهش یابد. اما در نمونه‌های x = ۰ تا x = ۰/۴ نیروی وادارندگی افزایش می‌یابد که این افزایش را می‌توان به تغییرات اندازه ذرات نسبت داد.



شکل۷ منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌های فریت منیزیم روی $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$(۱، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۵، ۰/۴، ۰/۲، ۰ = x).



شکل۸ نمودار مغناطش اشباع و وادارندگی نانوذرات فریت منیزیم روی $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$(۱، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۵، ۰/۴، ۰/۲، ۰ = x)

برداشت

در این تحقیق نانو ذرات فریت منیزیم روی به روش سل ژل ساخته شد. نمودار پراش پرتو ایکس، ساختار اسپینل مکعبی تک‌فاز را برای تمام نمونه‌ها تائید می‌کند. اندازه بلورک‌ها با افزایش جای‌نشانی روی از ۱۳ تا ۲۹ نانو متر براورد شد.

افزایش اندازه‌ی بلورک‌ها را می‌توان به تغییرات آنتالپی تشکیل نمونه‌ها نسبت داد. با افزایش جای‌نشانی روی دمای سطحی کاهش یافته و تراکم مولکولی ذرات کوچک روی سطح افزایش می‌یابد، و باعث رشد بلور می‌شود. تحلیل SEM نشان داد که ذرات تقریباً کروی شکل هستند و توزیع اندازه‌ی ذرات یکنواخت است. با افزایش جای‌نشانی روی، مغناطش اشباع نمونه‌ها از x=۰ تا x=۰/۴ افزایش یافت. زیرا جای‌نشانی روی منجر به افزایش گشتاور مغناطیسی در جایگاه هشت وجهی خواهد شد. کاهش در مغناطش اشباع با افزایش جای‌نشانی برای مقادیر x=۰/۵ تا x=۱ مشاهده شد که می‌تواند به کج شدگی اسپین نسبت داده شود. نیروی وادارندگی نمونه ها نیز نخست افزایش و سپس کاهش می‌یابد.

مراجع

[1] Pradhan. S.K, Bid. S., Gateshki. M, Petkov. V, *"Microstructure characterization and cation distribution of nanocrystalline magnesium ferrite prepared by ball milling",* Materials Chemistry and Physics 93 (2005) 224–230.

[2] Yahya N., Aripin. A. S. M. N, Aziz A. A, Daud Zaid. H., H. M, Pah. L. K, Maarof. N., *"Synthesis and Charaterization of Magnesium Zinc Ferrites*

rapid microwave combustion method", Super lattice and microstructures 64 (2013) 118-131.

[14] Bhandare M.R., Jamadar H.V., Pathan A.T., Chougule B.K., Shaikh A.M., *"Dielectric properties of Cu substituted $Ni_{0.5-x}Zn_{0.3}Mg_{0.2}Fe_2O_4$ ferrites",* Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) L113–L118.

[15] Upadhyay C., Verma H. C., Anand S., *"Cation distribution in nanosized Ni–Zn ferrites"*, J. Appl. Phys. 95 (2004) 5746

[16] Navrotsky A., Kleppa O. J., *"Thermodynamics of formation of simple spinels",* J. inorg.nucl. chem, 30 (1968) 479-498.

[17] Gul I.H., Ahmed W., Maqsood A., *"Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni–Zn ferrite synthesis by co-precipitation route",* Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) 270–275.

[18] Gabal M.A., *"Magnetic properties of NiCuZn ferrite nanoparticles synthesized using egg white",* Materials research Bulletin 45 (2010) 589-593.

[19] Standley K. J., Claredon Press, Oxford *"Oxid magnetic materials"* (1990).

[20] Smit J., Wijn H. P. J., *"Ferrites"*, (1959) 149.

[21] Corliss L. M., Hastings J. M., *"A Neutron Diffraction Study of Magnesium Ferrite"*, Physical Review, 90 (1953) 1013- 1018.

[22] Hastings J. M., Corliss L. M., *"Neutron diffraction studies of zinc ferrite and nickel ferrite"*, Reviews of modern physics, 25 (1953) 114-119.

[23] Mohammed K.A., Rawas A.D., Gismelseed A.M., Sellai A., Widatallah H.M., Yousif A, Elzain M.E., Shongwe M., *"Infrared and structural studies of $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites"*, Physica B 407 (2012) 795–804.

[24] Dhiman R. L., Taneja S. P., Reddy V. R., *"Structural and Mossbauer Spectral Studies of Nanosized Aluminum Doped Manganese Zinc Ferrites",* Advances in Condensed Matter Physics, 2008 (2008) 1-8.

[25] Levine B. F., *"d-Electron Effects on Bond Susceptibilities and Ionicities",* Physical Review B, 7 (1973) 2591- 2600.

[26] Otero Arean C., *"Crystal Chemistry of Cadmium-Zinc Ferrites",* Journal of solid state chemistry, 77 (1988) 275-280.

as Electromagnetic Source", American J. of Engineering and Applied Sciences 1 (2008) 54-57.

[3] Pedzich Z., Bucko M. a. M., Mich likowski K., Bakalarska M.g., Babiarz J., *"Microstructure and properties of Mg–Zn ferrite as a result of sintering temperature",* Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1053–1056.

[4] Goldman A., *"Modem Ferrite Technology"*, 2 Ed (2006) 59.

[5] Sinha M., Dutta H., Pradhan S.K., *"X-ray characterization and phase transformation kinetics of ball-mill prepared nanocrystalline Mg–Zn-ferrite at elevated temperatures",* Physica E 33 (2006) 367–369.

[6] El Hiti M.A, *"Dielectric behaviour in Mg-Zn ferrites",* Journal of Magnetism and Magnetic Materials 192 (1999) 305-313.

[7] Barati M.R., *"Influence of zinc substitution on magnetic and electrical properties of MgCuZn ferrite nanocrystalline powders prepared by sol–gel, auto-combustion method",* Journal of Alloys and Compounds 478 (2009) 375–380.

[8] Mazen S. A., Mansour S. F., Zaki H. M., *"Some physical and magnetic properties of Mg-Zn ferrite",* Cryst. Res. Technol 38 (2003) 471 – 478.

[9] Ounnunkad S., Winotai P., Phanichphant S., *"Cation distribution and magnetic behavior of $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ceramics monitored by Mossbauer spectroscopy",* J Electroceram 16 (2006) 363–368.

[10] Manjurul Haque M., Huq M., Hakim M. A., *"Effect ofZn^{2+} substitution on the magnetic properties of $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites",* Physica B 404 (2009) 3915–3921.

[11] Ailin Xia, ShunkaiLiu, ChuanguiJin, LuChen, YaohuiLv, *"Hydrothermal $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ spinel ferrites: Phase formation and mechanism of saturation magnetization",* Materials Letters105 (20013) 199–201.

[12] Choodamani C., Nagabhushana G.P., Ashoka S., Daruka Prasad B., Rudraswamy B., *"Structural and magnetic studies of $Mg_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles prepared by a solution combustion method"*, Journal of Alloys and compounds", 578(20013) 103-109.

[13] Manikandan A., Judith Vijaya J., Sundarajan M., Meganathan C., John Kennedy L., Bououdine M., *" Optical and magnetic properties of Mg-doped ZnFe2O4 nanoparticles prepared by*

[27] Siva Ram Prasad M., Prasad B.B.V.S.V., Rajesh B., Rao K.H., Ramesh K.V., *“Magnetic properties and DC electrical resistivity studies on cadmium substituted nickel–zinc ferrite system”,* Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 2115–2121.

[28] Priyadharsini P., Pradeep A., Sambasiva P., Chandrasekaran G., *“Structural, Spectroscopic and magnetic study of nanocrystalline Ni-Zn ferrites”,* Mater, Chem. Phys. 116 (2009) 207-213.

[29] Sutka A., Borisova A., Kleperis J., Mezinskis G., Jakovlevs D., Juhnevica I., *“effect of nickel addition on colour of nanometer spinel zinc ferrite pigmenta”,* Journal of the Australian Ceramic Society Volume 48[2], 2012, 150 – 155.

[30] Raghavender A.T., Biliskov N., Skoko Z., *“XRD and IR analysis of nanocrystalline Ni–Zn ferrite synthesized by the sol–gel method”,* Materials Letters 65 (2011) 677–680.

[31] Waldron R. D., *”Infrared Spectra of Ferrites”,* P hysical Reviewe 99 (1955) 1727-1735.

[32] Deraz N.M., *“Fabrication, characterization and magnetic behaviour of alumina-doped zinc ferrite nano-particles”,* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 91 (2011) 48–54.

[33] Zaki H.M., Dawoud H.A., *”Far-infrared spectra for copper–zinc mixed ferrites”*, Physica B 405 (2010) 4476–4479.

[34] Mazen S.A., Abu-Elsaad N.I., *“Structural and some magnetic properties of manganese-substituted lithium ferrites”,* Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 3366–3373.

[35] Kambale R.C., Shaikh P.A., Kamble S.S., Kolekar Y.D., *“Effect of cobalt substitution on structural, magnetic and electric properties of nickel ferrite”,* Journal of Alloys and Compounds 478 (2009) 599–603.

[36] Ajmal M., Asghari M., *“AC conductivity, density related and magnetic properties of Ni1 − xZnxFe2O4 ferrites with the variation of zinc concentration”*, Materials Letters 62 (2008) 2077–2080.

[37] Nadeem K., Shahid M., Mumtaz M., *"Competing crystallite size and zinc concentration in silica coated cobalt ferrite nanoparticles"*, Progress in Natural Science: Materials International (2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.05.011.